



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ 5 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 734

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 08 G 65/10

C 08 G 65/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2362 307

(22) 24.12.81

(44) 02.11.83

(71) ADW DER DDR;DD:

(72) BEHRENDT, GERHARD,DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.;

SCHIMPFLE, HANS U.,DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.;WAGNER, GUENTER,DR. SC. NAT., DIPL.-CHEM.;DD:

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZI F. ORGAN. CHEMIE BFPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG LEBENDER POLYETHERALKOHOL-STAEMME

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lebender Prepolymere aus einer Oxiranverbindung, einem Starter mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator der Klasse metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren, beispielsweise Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen. ErfindungsgemäÙ wird durch Zugabe des Katalysators zur Oxiranverbindung ein Reaktionsgemisch hergestellt, welchem nach der Initiierungsphase eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugefügt und dabei die Temperatur auf 40 bis 120°C gehalten wird. Als Oxiranverbindung wird bevorzugt Propylenoxid eingesetzt. Aus diesen lebenden Stämmen sind hochmolekulare Polyetheralkohole herstellbar, welche als Ausgangsprodukt für Polyurethane große Bedeutung besitzen.

This Page Blank (uspte)

236230 7

#### **Titel der Erfindung**

**Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme**

#### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme aus einem Alkylenoxid, einem Startermolekül mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator der Klasse metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren, beispielsweise Doppelmetallcyanidkomplexverbindungen.

Aus diesen lebenden Stämmen sind hochmolekulare Polyetheralkohole herstellbar, welche als Ausgangsprodukte für Polyurethane große Bedeutung besitzen.

#### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Aus der CA-PS 733 600 (analog US-PS 3 404 109) ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherdiolen unter Verwendung von Wasser als Starter bekannt, wobei die Hydroxylfunktionalität annähernd 2 beträgt. Als Katalysatoren werden Doppelmetallcyanid-Komplexe verwendet.

Nachteil dieses Verfahrens ist, daß lange Reaktionszeiten erforderlich sind, eine breite Molmassenverteilung auftritt und ausschließlich Dirole hergestellt werden können.

24. DEZ 1981 \* 980187

Die Herstellung von Polyetheralkoholen der Molmasse 300 bis 150 000 mittels metallisch-koordinativ wirkender Katalysatoren ist in dem US-PS 3 829 505 beschrieben. Ausgehend von einer Oxiranverbindung, einem Starter und dem Katalysator wird in einem gemeinsamen Ansatz die Polymerisation durchgängig bis zum Endprodukt geführt. Auch bei diesem Verfahren stehen die langen Reaktionszeiten einer breiten Anwendung entgegen.

Aus dem DD-WP 148 957 ist ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyetheralkohole bekannt, die eine enge Molmassenverteilung besitzen und nur sehr geringe Strukturdefekte aufweisen. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Metallsalzen der Hexacyanoiridium-III-säure in zwei eng miteinander verknüpften Verfahrensstufen bis zum Endprodukt. Aufgrund dieser Verfahrensgestaltung ist nur eine diskontinuierliche Arbeitsweise bei der großtechnischen Polyetheralkoholherstellung durchführbar.

#### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, Prepolymere aus oligomeren Alkylenoxiden relativ niedriger Molmasse herzustellen, die über längere Zeit aktiv bleiben und ohne weitere Aktivierung bei Umgebungstemperatur durch einfache Zugabe von weiteren Oxiranverbindungen wieder gestartet und zu Polyetheralkoholen höherer Molmasse und enger Molmassenverteilung weiterverarbeitet werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht, indem erfindungsgemäß aus einer Oxiranverbindung und einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator bei Umgebungstemperatur ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, welches sich je nach Aktivität des Polymerisationskatalysators rapide auf eine Temperatur von 40 bis 120 °C erwärmt, und dann diesem erwärmten Reaktionsgemisch eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugegeben wird, und zwar derart, daß die

Temperatur dabei auf 40 bis 120 °C erhalten bleibt.

Das wesentlichste Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der lebenden Prepolymeren besteht darin, mit einer geeigneten Oxiranverbindung und einem geeigneten Katalysator ein Startergemisch herzustellen und in die anspringende Reaktion, d. h. während eines rapiden Temperaturanstiegs des Reaktionsgemisches, eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zuzugeben. Dadurch erfolgt eine augenblickliche Einbeziehung des Starters in die Reaktion und kein Abbruch derselben.

Als Oxiranverbindung wird vorteilhaft Propylenoxid verwendet. Es sind jedoch auch andere Verbindungen wie Ethylenoxid, Butylenoxid, Epichlorhydrin, Allylglycidether, 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propandiglycidether oder Styroloxid geeignet, die in reiner Form oder im Gemisch einsetzbar sind.

Geeignete Starter sind Methanol, Ethanol, Propanol, Hexanol, Stearylalkohol, Phenol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, niedere Homo- oder Copolymere der Alkylenoxide, Glycerin, Glycerin-Ethylenoxidether, Glycerin-Propylenoxidether, Pentaerythrit, Pentaerithritether, Xylit, Sorbit und Saccharose.

Geeignete Polymerisationskatalysatoren entsprechen der allgemeinen Formel



wobei  $\text{Me}^A$  ein zweiwertiges Metall wie Zn,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  oder  $\text{Fe}^{\text{II}}$

$\text{Me}^B$  ein höherwertiges Metall wie  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{W}^{\text{V}}$  oder  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ,

a eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 je nach Wertigkeit des Metallcyanidkomplexes,

b eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 zur Äquivalenz der Wertigkeit des Metallcyanidkomplexes,

- c eine Zahl zwischen 0,1 und 4,8,
- d eine Zahl zwischen 0,2 und 2,6 und
- e eine Zahl zwischen 0,1 und 5,9

bedeuten.

Als Ligand sind vorzugsweise Alkohole, Ether, Ester, Ketone oder Amide geeignet.

Die Herstellung der Polymerisationskatalysatoren ist bekannt; sie kann beispielsweise nach US-PS 3 427 256, 3 427 334 oder 3 427 335 erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine unkomplizierte, ökonomische sowie energiesparende Methode zur Herstellung lebender Prepolymerer und weist den Vorteil einer kurzen Initiierungsphase sowie der unproblematischen Einstellung der mittleren Molmasse und Hydroxylfunktionalität auf. Mittels der lebenden Prepolymeren sind Voraussetzungen zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen geschaffen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Es wird ein lebender Stamm für die Herstellung von Polyetherdiolen hergestellt:

In einem 1 l-Sulfierkolben werden 200 g Propylenoxid und 6 g Zinkhexacyanoferrat-III-ethylenglykoldimethylether unter Stickstoff und automatischer Temperaturregistrierung gerührt. Nach 23 Minuten steigt die Temperatur zunächst langsam, dann sehr schnell an. Wenn die Temperatur 80 °C erreicht hat (nach 26,5 min), wird in das Reaktionsgemisch ein Gemisch aus 400 g Dipropylenglykol und 300 g Propylenoxid mit einer derartigen Geschwindigkeit eindosiert, daß die Temperatur zwischen 80 bis 100 °C gehalten wird. Nach 25 Minuten ist die Zugabe beendet. Danach werden noch weitere 100 g Propylenoxid in etwa 10 Minuten zugegeben. Nach 1 Stunde Reaktionszeit ist der Stamm mit einer Funktionalität 2 und einer mittleren Molmasse 335 zur weiteren Verwendung bereit.

Zur Kontrolle werden 33,5 g des Stammes innerhalb von 2,5 Stunden bei 80 °C mit 175 g Propylenoxid umgesetzt. Man erhält ein Polypropylen glykol der mittleren Molmasse 2000.

Die Reaktion wird mit dem gleichen Stamm nach einem Monat wiederholt. Diese Reaktion verläuft analog, und die Propylenoxidaufnahme ist bei 80 °C in 2 Stunden 20 Minuten beendet. Das entstandene Polypropylen glykol unterscheidet sich nach Analysendaten und GPC nicht von dem vorhergehenden.

#### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 ein lebender Stamm hergestellt, der als Ausgangsprodukt für die kontinuierliche Herstellung eines trifunktionellen Polyetheralkohols dient. Dazu werden in einen 6 l-Sulfierkolben mit automatischer Temperatureinzeichnung, Rückfluß-Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter unter Rühren bei 40 °C 600 g Propylenoxid und 18,6 g Zinkhexacyanoiradat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator gegeben. Nach 9 Minuten steigt die Temperatur langsam an und erreicht nach 10,5 Minuten 85 °C. Zu diesem Zeitpunkt wird aus dem Tropftrichter ein Gemisch aus 2800 g eines Glycerin-Propylenoxidethers der Molmasse 400 (Hydroxylzahl 135) und 1600 g Propylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit zudosiert, daß die Temperatur 100 °C nicht überschritten wird. Die Zugabe nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Danach liegen 5000 g eines lebenden Stammes mit der mittleren Molmasse von etwa 700 vor. Zu diesem Stamm wird anschließend ein Gemisch aus 300 g Propylenoxid und 500 g Ethylenoxid zudosiert. Nach etwa 45 Minuten ist diese Menge aufgenommen, und der lebende Stamm hat jetzt eine mittlere Molmasse von 830.

**Beispiel 3**

Es wird in Analogie zu Beispiel 2 in der gleichen Apparatur ein lebender Stamm mit folgender Zusammensetzung hergestellt (Temperatur 80 °C):

Propylenoxid	100 g
Epichlorhydrin	250 g
Zinkhexacyanoferrat-III- ethylenglykoldimethylether	22,75 g,

dazu nach 32 Minuten bei 85 °C

Hexandiol	1180 g
Epichlorhydrin	2570 g.

Nach 4 Stunden ist die Aufnahme beendet. Danach wird ein Gemisch aus 430 g Ethylenoxid und 1070 g Epichlorhydrin innerhalb von 2 Stunden hinzugefügt. Man erhält 5600 g eines lebenden, chlorhaltigen, difunktionellen Stammes mit einer durchschnittlichen Molmasse von 560.

56 g dieses Produktes werden nach 14 Tagen mit 144 g Epichlorhydrin zu einem chlorhaltigen Polyetherdiol der Molmasse 2000 umgesetzt. Die Umsetzung beansprucht bei 93 °C 4,5 Stunden.

**Beispiel 4**

Es wird ein lebender Stamm in einem 2,5 l-Sulfierkolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockeneis, Tropftrichter mit Kühlfinger und automatischer Temperaturregistrierung hergestellt. Dazu werden 50 g Propylenoxid, 100 g Ethylenoxid und 11,85 g Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator gegeben, auf 45 °C erwärmt und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach 32 Minuten steigt die Temperatur an und hat nach 35 Minuten 82 °C erreicht. Bei dieser Temperatur werden bei 80 bis 100 °C 620 g Ethylenglykol, 630 g Ethylenoxid und 520 g Propylenoxid innerhalb von 4 Stunden hinzugefügt. Danach werden noch 300 g Propylenoxid zugegeben zu einer Gesamtmasse von 2230 g.



43b230 7

7

Die mittlere Molmasse beträgt 225. Der Stamm ist mindestens einen Monat beständig.

Nach einem Monat werden zu 225 g des Stammes 1600 g Propylenoxid gegeben. Die Reaktion dauert bei 80 bis 90 °C 2 Stunden. Danach werden zu dem Polyetherdiol 8 g metallisches Kalium gegeben und unter Rühren gelöst. Nach vollständiger Lösung werden noch 480 g Ethylenoxid bei 100 bis 110 °C innerhalb von 3 Stunden zugegeben, eine Stunde nachgerührt und bei 80 °C mit 10 %iger Salzsäure auf den pH-Wert 4,0 eingestellt. Nach Entwässerung, Absaugen von ausgefallenem KCl und Feintrocknung erhält man das Blockcopolymer Polyetherdiol mit einem Ethylenoxidgehalt von 21,7 % mit einem inneren und einem endständigen Ethylenoxidblock, mit einer mittleren Molmasse von 2275, einer Hydroxylzahl von 49,0, einer Jodzahl von 0,22 und einem pH-Wert von 5,3.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme aus einer Oxiranverbindung, einem Starter mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Polymerisationskatalysator, gekennzeichnet dadurch, daß aus der Oxiranverbindung und einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator bei Umgebungstemperatur ein Reaktionsgemisch hergestellt wird, welches sich je nach Aktivität des Polymerisationskatalysators rapide auf eine Temperatur von 40 bis 120 °C erwärmt, und dann diesem erwärmten Reaktionsgemisch eine Mischung aus Starter und einer oder mehreren Oxiranverbindungen zugegeben wird, und zwar derart, daß die Temperatur dabei auf 40 bis 120 °C erhalten bleibt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Oxiranverbindung insbesondere Propylenoxid verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Mischung aus Starter und Oxiranverbindung ein Gemisch aus einem niedermolekularen Trishydroxyether des Glycerins und Propylenoxid im Mol-Verhältnis 1 : 100 bis 1 : 1 verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als metallisch-koordinativ wirkender Polymerisationskatalysator Zinkhexacyanocobaltat-III-ethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoiradat-III-ethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoiradat-III-diethylenglykoldimethylether, Zinkhexacyanoferrat-III-ethylenglykoldimethylether oder Zinkhexacyanoferrat-III-diethylenglykoldimethylether verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß Dipropylenglykol und Propylenoxid eingesetzt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**